

EP 03 / 13 864



REC'D 09 FEB 2004

WPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 61 066.5

Anmeldetag:

24. Dezember 2002

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Anmelder/Inhaber:

Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

Bezeichnung:

Polyethylen Formmasse zum Herstellen von Behältern
durch Blasformen und damit hergestellte Kanister

IPC:

C 08 F, C 08 L, B 29 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

BEST AVAILABLE COPY

Titel: Polyethylen Formmasse zum Herstellen von Behältern
durch Blasformen und damit hergestellte Kanister

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyethylen Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die sich besonders eignet zum Blasformen von Kanistern mit einem Fassungsvermögen im Bereich von 2 bis 20 l, und ein Verfahren zum Herstellen dieser Formmasse in Gegenwart eines katalytischen Systems aus Ziegler Katalysator und Cokatalysator über eine mehrstufige, aus aufeinanderfolgenden Flüssigphasenpolymerisationen bestehenden Reaktionsabfolge. Die Erfindung betrifft ferner aus der Formmasse durch Blasformen hergestellte Kanister.

15

Polyethylen wird in großem Umfang zur Herstellung von Formteilen aller Art verwendet, zu denen ein Werkstoff mit besonders hoher mechanischer Festigkeit, hoher Korrosionsbeständigkeit und absolut zuverlässiger Langzeitbeständigkeit benötigt wird. Polyethylen hat zudem den besonderen Vorteil, dass es daneben auch eine gute chemische Beständigkeit aufweist und ein geringes Eigengewicht besitzt.

20

Die EP-A-603,935 beschreibt bereits eine Formmasse auf Basis von Polyethylen, die eine bimodale Molmassenverteilung besitzt und die sich zur Herstellung von Formteilen mit guten mechanischen Eigenschaften eignet.

Ein Werkstoff mit einer noch weiter verbreiterten Molmassenverteilung ist in der US-PS 5,338,589 beschrieben und wird mit einem hochaktiven Katalysator hergestellt, der aus der WO 91/18934 bekannt ist und bei dem das Magnesiumalkoholat als gelförmige Suspension eingesetzt wird. Überraschend wurde gefunden, dass der Einsatz dieses Werkstoffes in Formteilen, insbesondere in Röhren, eine gleichzeitige Verbesserung der in

30

35

teilkristallinen Thermoplasten üblicherweise gegenläufigen Eigenschaften Steifigkeit und Kriechneigung einerseits und Spannungsrissbeständigkeit und Zähigkeit andererseits ermöglicht.

5

Die bekannten bimodalen Produkte zeichnen sich aber insbesondere durch eine relativ geringe Schmelzefestigkeit bei der Verarbeitung aus. Dabei kommt es immer wieder zum Aufreißen der Formteile im Schmelzezustand während der Verfestigung und damit zu unannehmbaren Instabilitäten im Extrusionsprozess. Ferner wird, insbesondere bei der Herstellung dickwandiger Behälter, eine Ungleichmäßigkeit der Wanddicke beobachtet, deren Ursache ein Abfließen der Schmelze vom oberen in räumlich tiefer gelegene untere Bereiche ist.

10

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war somit die Entwicklung einer Polyethylen Formmasse, mit der sich gegenüber allen bekannten Werkstoffen eine noch bessere Verarbeitung zu Kanistern nach dem Blasformverfahren ermöglichen lässt.

Insbesondere soll die Formmasse durch ihre besonders hohe Schmelzefestigkeit einen stabilen Extrusionsprozess über eine lange Zeitdauer ermöglichen und durch ihre gezielt eingestellte Schwellrate eine optimale Wanddickensteuerung zulassen.

20

30

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Formmasse der eingangs genannten Gattung, deren Kennzeichenmerkmale darin zu sehen sind, dass sie 40 bis 50 Gew.-% eines niedermolekularen Ethylenhomopolymers A, 25 bis 35 Gew.-% eines hochmolekularen Copolymers B aus Ethylen und einem anderen Olefin mit 4 bis 8 C-Atomen und 24 bis 28 Gew.-% eines ultrahochmolekularen Ethylen-copolymers C enthält, wobei alle Prozentangaben bezogen sind auf das Gesamtgewicht der Formmasse.

35 Die Erfindung betrifft ferner auch ein Verfahren zum Herstel-

len dieser Formmasse in kaskadierter Suspensionspolymerisation und Kanister mit einem Fassungsvermögen im Bereich von 2 bis 20 l aus dieser Formmasse mit ganz hervorragenden mechanischen Festigkeitseigenschaften.

5

Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse besitzt eine Dichte bei einer Temperatur von 23 °C im Bereich von 0,953 bis 0,955 g/cm³ und eine breite trimodale Molmassenverteilung. Das hochmolekulare Copolymer B enthält nur geringe Anteile an weiteren Olefinmonomereinheiten mit 4 bis 8 C-Atomen, nämlich von 0,2 bis 0,5 Gew.-%. Beispiele für solche Comonomere sind 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen oder 4-Methylpenten-1. Das ultrahochmolekulare Ethylenhomo- oder -copolymer C enthält ebenfalls eines oder mehrere der vorstehend genannten

10

15

Comonomeren in einer Menge im Bereich von 1 bis 2 Gew.-%.

Die erfindungsgemäße Formmasse besitzt ferner einen Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, ausgedrückt als MFI_{190/5}, im Bereich von 0,50 bis 0,65 dg/min und eine Viskositätszahl VZ_{ges}, gemessen nach ISO/R 1191 in Dekalin bei einer Temperatur von 135 °C, im Bereich von 330 bis 370, insbesondere von 340 bis 360 cm³/g.

20

25

Die Trimodalität kann als Maß für die Lage der Schwerpunkte der drei Einzelmolmassenverteilungen mit Hilfe der Viskositätszahlen VZ nach ISO/R 1191 der in den aufeinanderfolgenden Polymerisationsstufen gebildeten Polymeren beschrieben werden. Hierbei sind folgende Bandbreiten der in den einzelnen Reaktionsstufen gebildeten Polymeren zu berücksichtigen:

30

Die an dem Polymer nach der ersten Polymerisationsstufe gemessene Viskositätszahl VZ₁ ist identisch mit der Viskositätszahl VZ_A des niedermolekularen Polyethylens A und liegt erfindungsgemäß im Bereich von 65 bis 90 cm³/g.

- Die an dem Polymer nach der zweiten Polymerisationsstufe gemessene Viskositätszahl VZ_2 entspricht nicht VZ_B des in der zweiten Polymerisationsstufe gebildeten höhermolekularen Polyethylens B, die sich nur rechnerisch bestimmen lässt, sondern sie stellt die Viskositätszahl des Gemisches aus Polymer A plus Polymer B dar. VZ_2 liegt erfindungsgemäß im Bereich von 190 bis 220 cm^3/g .
- 10 Die an dem Polymer nach der dritten Polymerisationsstufe gemessene Viskositätszahl VZ_3 entspricht nicht VZ_C für das in der dritten Polymerisationsstufe gebildete ultrahochmolekulare Copolymer C, die sich ebenfalls nur rechnerisch ermitteln lässt, sondern sie stellt die Viskositätszahl des Gemisches aus Polymer A, Polymer B plus Polymer C dar. VZ_3 liegt erfindungsgemäß im Bereich von 330 bis 370, insbesondere von 340 bis 360 cm^3/g .
- 20 Das Polyethylen wird durch Polymerisation der Monomeren in Suspension bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 90 °C, vorzugsweise von 80 bis 90 °C, einem Druck im Bereich von 2 bis 10 bar und in Gegenwart eines hochaktiven Ziegler-Katalysators erhalten, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist.
- 25 Die Polymerisation wird dreistufig, d.h. in drei hintereinander geschalteten Stufen geführt, wobei die Molmasse jeweils mit Hilfe von zudosiertem Wasserstoff geregelt wird.
- 30 Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse kann neben dem Polyethylen noch weitere Zusatzstoffe enthalten. Solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Wärmestabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldeaktivatoren, peroxidzerstörende Verbindungen, basische Costabilisatoren in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5

Gew.-%, aber auch Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel oder Kombinationen von diesen in Gesamtmengen von 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Die erfindungsgemäße Formmasse eignet sich besonders gut zur Herstellung von Kanistern nach dem Blasformverfahren, indem die Polyethylen Formmasse zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250 °C plastifiziert und dann durch eine Düse in eine Blasform ausgepresst und dort abgekühlt wird.

Die erfindungsgemäße Formmasse lässt sich besonders gut nach dem Blasformverfahren zu Kanistern verarbeiten, weil sie eine Schwellrate im Bereich von 130 bis 145 % besitzt, und die damit hergestellten Kanister weisen besonders hohe mechanische Festigkeit auf, weil die erfindungsgemäße Formmasse eine Kerbschlagzähigkeit (ISO) im Bereich von 13 bis 15 kJ/m² und eine Spannungsrissfestigkeit (FNCT) im Bereich von 100 bis 130 h besitzt.

Die Kerbschlagzähigkeit_{ISO} wird nach der ISO 179-1/1eA / DIN 53453 bei -30 °C gemessen. Die Dimension der Probe beträgt 10 x 4 x 80 mm, wobei eine V-Kerbe mit einem Winkel von 45 °, einer Tiefe von 2 mm und einem Kerbgrundradius von 0,25 mm eingenutet wird.

Die Spannungsrissfestigkeit der erfindungsgemäßen Formmasse wird nach einer internen Messmethode ermittelt und in h angegeben. Diese Labormethode ist von M. Fleißner in Kunststoffe 77 (1987), S. 45 ff, beschrieben und entspricht der inzwischen geltenden ISO/CD 16770. Die Publikation zeigt, dass zwischen der Bestimmung des langsamen Risswachstums im

Zeitstandversuch an rundum gekerbten Probestäben und dem spröden Ast der Zeitstandsinnendruckprüfung nach ISO 1167 ein Zusammenhang besteht. Eine Verkürzung der Zeit bis zum Versagen wird durch die Verkürzung der Rissinitiierungszeit durch die Kerbe (1,6 mm/Rasierklinge) in Ethylenglykol als spannungsrisssförderndem Medium bei einer Temperatur von 80 °C und einer Zugspannung von 3,5 MPa erreicht. Die Probenherstellung erfolgt, indem drei Probekörper mit den Abmessungen 10 x 10 x 90 mm aus einer 10 mm dicken Pressplatte herausgesägt werden. Die Probekörper werden rundum mit einer Rasierklinge in einer eigens dafür angefertigten Kerbvorrichtung (siehe Abbildung 5 in der Publikation) in der Mitte gekerbt. Die Kerbtiefe beträgt 1,6 mm.

15 Beispiel 1

Die Polymerisation von Ethylen wurde in einem kontinuierlichen Verfahren in drei hintereinander in Serie geschalteten Reaktoren betrieben. In den ersten Reaktor wurde ein Ziegler Katalysator, der nach der Vorschrift der WO 91/18934, Beispiel 2, hergestellt wurde und in der WO die Operations-Nummer 2.2 hat, in einer Menge von 0,08 mmol/h eingespeist, zusätzlich ausreichend Suspensionsmittel (Hexan), Ethylen und Wasserstoff. Die Menge an Ethylen (= 6,3 t/h) und die Menge an Wasserstoff (= 6,7 kg/h) wurden so eingestellt, dass im Gasraum des ersten Reaktors ein prozentualer Anteil von 18 Vol.-% Ethylen und ein prozentualer Anteil von 68 Vol.-% Wasserstoff gemessen wurden, der Rest war ein Gemisch aus Stickstoff und verdampftem Suspensionsmittel.

Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 84 °C durchgeführt.

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen

zweiten Reaktor überführt in dem der prozentuale Anteil an Wasserstoff im Gasraum auf 9 bis 10 Vol.-% reduziert war und in den neben einer Menge von 4,06 t/h an Ethylen zusätzlich eine Menge von 12 kg/h an 1-Buten zugegeben wurden. Die

- 5 Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte über eine H₂-Zwischenentspannung. Im Gasraum des zweiten Reaktors wurden 71 Vol.-% Ethylen, 9,5 Vol.-% Wasserstoff und 1,3 bis 1,4 Vol.-% 1-Buten gemessen, der Rest war ein Gemisch aus Stickstoff und verdampftem Suspensionsmittel.

10

Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 83 °C durchgeführt.

- 15 Die Suspension aus dem zweiten Reaktor wurde über eine weitere H₂-Zwischenentspannung, mit der die Menge an Wasserstoff in dem Gasraum im dritten Reaktor auf 0,4 Vol.-% eingestellt wurde, in den dritten Reaktor überführt.

- 20 In den dritten Reaktor wurde neben einer Menge von 3,64 t/h an Ethylen zusätzlich eine Menge von 61 kg/h 1-Buten eingegeben. Im Gasraum des dritten Reaktors wurde ein prozentualer Anteil an Ethylen von 85 bis 87 Vol.-%, ein prozentualer Anteil von Wasserstoff von 0,4 Vol.-% und ein prozentualer Anteil von 1-Buten von 1,2 Vol.-% gemessen, der Rest war ein Gemisch aus Stickstoff und verdampftem Suspensionsmittel.

Die Polymerisation in dem dritten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 83 °C durchgeführt.

- 30 Die für die vorstehend beschriebene, kaskadierte Fahrweise erforderliche Langzeitaktivität des Polymerisationskatalysators wurde durch einen speziell entwickelten Ziegler Katalysator mit der in der eingangs genannten WO angegebenen Zusammensetzung gewährleistet. Ein Maß für die Tauglichkeit
35 dieses Katalysators ist seine extrem hohe Wasserstoffansprech-

barkeit und seine über eine lange Zeitdauer von 1 bis 8 h gleichbleibend hohe Aktivität.

5 Die den dritten Reaktor verlassende Polymersuspension wird nach Abtrennen des Suspensionsmittels und Trocknen des Pulvers der Granulierung zugeführt.

10 Die für die nach Beispiel 1 hergestellte Polyethlen Formmasse geltenden Viskositätszahlen und Mengenanteile w_A , w_B und w_C an Polymer A, B und C sind in der nachfolgend aufgeführten Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	1
w_A [Gew.-%]	45
w_B [Gew.-%]	29
w_C [Gew.-%]	26
VZ_1 [cm ³ /g]	75
VZ_2 [cm ³ /g]	205
VZ_{ges} [cm ³ /g]	350
SR	135 %
FNCT	120 h
KSZ _{ISO}	14 kJ/m ²

Die Abkürzungen der physikalischen Eigenschaften in der Tabelle 2 haben die folgende Bedeutung:

- SR (= Schwellrate) in [%] gemessen in einem Hochdruck-
kapillarrheometer bei einer Scherrate von 1440 1/s in
einer 2/2 Rundlochdüse mit einem konischen Einlauf
(Winkel = 15 °) bei einer Temperatur von 190 °C.

5

- FNCT = Spannungsrisbeständigkeit (Full Notch Creep Test)
gemessen nach der internen Messmethode nach M. Fleißner
in [h],

- 10 - KSZ_{iso} = Kerbschlagzähigkeit, gemessen nach ISO 179-1/1eA
/ DIN 53453 in [kJ/m²] bei -30 °C,

15

* * * * *

20

Patentansprüche

- 5 1. Polyethylen Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die eine Dichte bei einer Temperatur von 23 °C im Bereich von 0,953 bis 0,955 g/cm³ besitzt und einen MFI_{190/5} im Bereich von 0,50 bis 0,65 dg/min und die 40 bis 50 Gew.-% eines niedermolekularen Ethylenhomopolymers A, 25 bis 35 Gew.-% eines hochmolekularen Copolymers B aus Ethylen und einem anderen Olefin mit 4 bis 8 C-Atomen und 24 bis 28 Gew.-% eines ultrahochmolekularen Ethylen-
10 copolymers C enthält, wobei alle Prozentangaben bezogen sind auf das Gesamtgewicht der Formmasse.
- 15 2. Polyethylen Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das hochmolekulare Copolymer B geringe Anteile an Comonomer mit 4 bis 8 C-Atomen von 0,2 bis 0,5 Gew.-% enthält, bezogen auf das Gewicht an Copolymer B, und dass das ultrahochmolekulare Ethylencopolymer C Comonomere in einer Menge im Bereich von 1 bis 2 Gew.-%
20 enthält, bezogen auf das Gewicht von Copolymer C.
3. Polyethylen Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Comonomer 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methylpenten-1 oder Mischungen von diesen enthält.
- 30 4. Polyethylen Formmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Viskositätszahl VZ_{ges} , gemessen nach ISO/R 1191 in Dekalin bei einer Temperatur von 135 °C, im Bereich von 330 bis 370 cm³/g besitzt, vorzugsweise von 340 bis 360 cm³/g.

5. Polyethylen Formmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schwellrate im Bereich von 130 bis 145 % besitzt, dass sie eine Kerbschlagzähigkeit (ISO) im Bereich von 13 bis 15 kJ/m² besitzt und dass sie eine Spannungsrissfestigkeit (FNCT) im Bereich von 100 bis 130 h besitzt.
6. Verfahren zum Herstellen einer Polyethylen Formmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Polymerisation der Monomeren in Suspension bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120 °C, einem Druck im Bereich von 2 bis 10 bar und in Gegenwart eines hochaktiven Ziegler-Katalysators durchgeführt wird, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation dreistufig geführt wird, wobei die Molmasse des in jeder Stufe hergestellten Polyethylens jeweils mit Hilfe von Wasserstoff geregelt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Polymerisationsstufe die Wasserstoffkonzentration so eingestellt wird, dass die Viskositätszahl VZ_1 des niedermolekularen Polyethylens A im Bereich von 70 bis 90 cm³/g liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Polymerisationsstufe die Wasserstoffkonzentration so eingestellt wird, dass die Viskositätszahl VZ_2 des Gemisches aus Polymer A plus Polymer B im Bereich von 200 bis 210 cm³/g liegt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der dritten Polymerisationsstufe die Wasserstoffkonzentration so eingestellt wird, dass die

Viskositätszahl VZ₃ des Gemisches aus Polymer A, Polymer B plus Polymer C im Bereich von 340 bis 360 cm³/g liegt, insbesondere von 280 bis 320 cm³/g.

- 5 10. Verwendung einer Polyethylen Formmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Kanistern mit einem Inhalt im Bereich von 2 bis 20 l, wobei die Polyethylen Formmasse zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250 °C
- 10 plastifiziert und dann durch eine Düse in eine Blasform gepreßt und dort abgekühlt wird.

15

* * * * *

Zusammenfassung

Titel: Polyethylen Formmasse zum Herstellen von Behältern
durch Blasformen und damit hergestellte Kanistern

5

Die Erfindung betrifft eine Polyethylen Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die sich besonders eignet zum Blasformen von Kanistern mit einem Fassungsvermögen im Bereich von 2 bis 20 l. Die Formmasse besitzt eine Dichte bei einer Temperatur von 23 °C im Bereich von 0,953 bis 0,955 g/cm³ und einen MFI_{190/5} im Bereich von 0,50 bis 0,65 dg/min.

10

Sie enthält 40 bis 50 Gew.-% eines niedermolekularen Ethylenhomopolymers A, 25 bis 35 Gew.-% eines hochmolekularen Copolymers B aus Ethylen und einem anderen Olefin mit 4 bis 8 C-Atomen und 24 bis 28 Gew.-% eines ultrahochmolekularen Ethylen-copolymers C.

15

20

* * * *

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.